

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-015158

(43)Date of publication of application : 19.01.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 2/34

(21)Application number : 11-184931

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.1999

(72)Inventor : WATANABE SHOICHIRO

IWAMOTO KAZUYA

UEDA ATSUSHI

NUNOME JUN

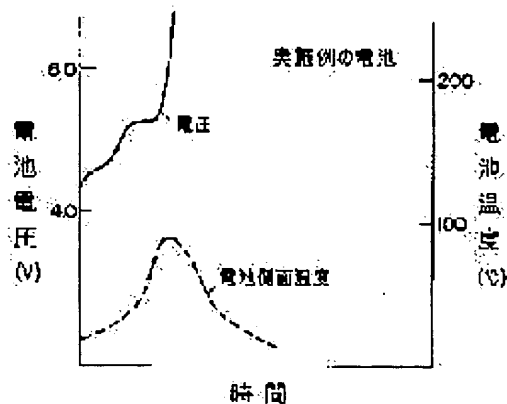
KOSHINA HIDE

**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, CHARGE CONTROL SYSTEM FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND APPARATUS USING THE CHARGE CONTROL SYSTEM**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery and a portable information apparatus, excellent in safety and in long-term reliability.

SOLUTION: In this nonaqueous electrolyte secondary battery using rechargeable positive and negative electrodes and a nonaqueous electrolyte, an organic compound is added thereto ranging from 0.1 to 20 wt.% relative to the sum of an electrolyte additive and a nonaqueous solvent to form the battery and a charge control system. The organic compound has HOMO energy(highest occupied molecular orbital energy) of -8.5 to -11.0 eV and LUMO energy(lowest unoccupied molecular orbital energy) of -0.135 to 3.5 eV calculated by using a semi-experiential molecular orbital calculating method using the PM3 method for the Hamiltonian.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the charge control system of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery and the aforementioned cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, portable-izing of electronic equipment, such as an AV equipment or a personal computer, and cordless-ization are progressing quickly, and small and the demand to the rechargeable battery which is lightweight and has high-energy density are high as these power supplies for a drive. The nonaqueous electrolyte rechargeable battery using the negative electrode which makes a lithium an active material in this has great expectation as a cell which especially has a high voltage and high-energy density.

[0003] By the above-mentioned cell, the lithium content metallic oxide which shows 4V class voltage is used for a positive active material, and the material which can intercalate and deintercalate lithiums, such as for example, carbonaceous material, is used for a negative electrode.

[0004] In such a nonaqueous electrolyte cell, reservation of safety is one of the most important technical problems.

[0005] Especially, when failure of a charge control circuit etc. charges in a rechargeable lithium-ion battery exceeding predetermined charge voltage, for example, it will be in a overcharge state, and the lithium ion of a positive electrode will be drawn out superfluously, it will move to a negative electrode, and the lithium more than predetermined design capacity will deposit as a metal lithium on occlusion or a negative-electrode front face in a negative electrode. When charge is continued still more compulsorily in such the state, the internal resistance of a cell rises and generation of heat by the Joule's heat becomes very large, and unusual generation of heat and when the worst, it may result in a thermal run away. Generally a means to sense internal pressure change of a cell with being indicated in order to solve such a technical problem (U.S. Pat. No. 4943497 specification), and to intercept the charging current etc. is used.

[0006] However, at such mechanical current breaker guard, the top where a cost cut is difficult, it is becoming [ a cell ] difficult small and to insert in the interior of a cell structurally as it thin-shape-izes.

[0007] The additive which starts a reversible oxidation-reduction reaction to the electrolytic solution is added in a cell to such a technical problem, and the method of carrying out self-consumption of the electrical energy switched on in the cell as a redox shuttle is proposed.

[0008] (For example, JP,1-206571,A, JP,6-338347,A, JP,7-302614,A, etc.) .

[0009] However, by the method using such a redox shuttle, when overcharge current becomes large, since a limitation is in charge-transfer-reaction speed and the traverse speed of a lithium ion, it cannot be said that it is safe enough.

[0010] As opposed to such a technical problem, by JP,9-50822,A and JP,10-50342,A, the aromatic compound which has a methoxy machine and a halogen machine in a cell is added, and when these additives carry out a polymerization at the time of overcharge, a means to cause a temperature rise and to secure safety is proposed.

[0011] Moreover, or it raises the internal pressure of a cell from which a biphenyl and a thiophene are added to the electrolytic solution, and these additives carry out a polymerization and raise the voltage of a cell in JP,9-106835,A and JP,10-321258,A at the time of overcharge, a conductive polymer is constituted and the method of preventing the thermal run away at the time of overcharge is proposed by making the path which can carry out an electronic transition in a cell generate.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the result whose safety at the time of overcharge improves was obtained when the above additives were used, it turns out that the cycle property which is the essential property of a cell, a preservation property, etc. fall remarkably.

[0013] As a result of analyzing the degradation factor of a cell by disassembling and observing the cell after such degradation, reduction decomposition of these additives was carried out on the negative-electrode front face, the decomposition product covered the negative-electrode front face, and it became clear to degrade the electric discharge property.

[0014] this invention solves such a technical problem, and it offers the outstanding cell by which the safety at the time of overcharge was secured, maintaining the cycle property and preservation property which are the property of a cell essentially needed good.

[0015]

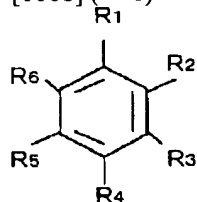
[Means for Solving the Problem] In order that this invention may solve this problem, a lithium content multiple oxide is made

into a positive active material. Use as a negative electrode occlusion of a lithium, and material which can be emitted, and the nonaqueous electrolyte containing a non-aqueous solvent is used. The HOMO energy (the highest occupancy orbital energy) which used and calculated the PM3 method by half-experiential molecular orbital calculus in the aforementioned nonaqueous electrolyte at HAMIRUTONIAN is -8.5eV - -11.0eV. And LUMO energy (lowest-unoccupied-molecular-orbital energy) contains the organic compound which is -0.135eV - 3.5eV as an electrolytic-solution additive.

[0016] It is desirable to add in 0.1 - 20% of the weight of the range to the sum total of a non-aqueous solvent and an additive as an amount of an additive.

[0017] As such an additive, there is an aromatic compound which is expressed with (\*\* 1).

[0018] (\*\* 1)



[0019] (The substituent which fulfills R1-R6:H or the following conditions (the number of H is five or less pieces))

Alkyl group (you may also include a double bond)

You may form a ring by the 1 or 2nd place (a hetero atom may also be included in a ring).

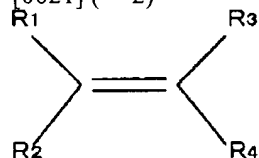
Aryl group cyclohexane (a hetero atom may also be included in a ring)

Amino group (you may have an aryl group)

For example, as an example of such an aromatic compound, a hexa phenylbenzene, a phenylcyclohexane, 1 and 3, 5-triphenyl benzene, para terphenyl, dodeca hydronalium triphenylene, 1-phenyl piperazine, a divinylbenzene, dicyclohexyl benzene, etc. are mentioned.

[0020] Moreover, there is unsaturated fatty acid expressed with (\*\* 2) as an additive in addition to this.

[0021] (\*\* 2)



[0022] (The substituent which fulfills R1-R4:H or the following conditions (the number of H is three or less pieces))

Alkyl group (you may also include a double bond)

Alkyl group (you may also include ester combination)

Alkyl group (an alicyclic compound may also be included)

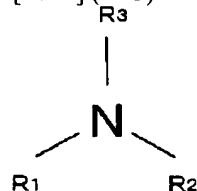
Alkoxy-group aryl group (you may form a ring by R1, R2, or R3 and R4)

Cyclohexane (a hetero atom may also be included in a ring)

As such an unsaturated fatty acid compound, vinyl cyclohexane, t-butyl-vinyl-ether, methyl-methacrylate monomer, cis-stilbene, methylene cyclohexane, tetrapod phenylethylene, 2, and 3-dimethyl-1,3-butadiene is mentioned.

[0023] Moreover, amines which are expressed with (\*\* 3) as an additive are sufficient.

[0024] (\*\* 3)



[0025] (Substituent alkyl group arylated-alkyl machine aryl group naphthyl group which fulfills the conditions below R1 - R3:)

Tribenzylamine and N-phenyl-dibenzylamine are mentioned as such an amines compound.

[0026] Moreover, the straight chain type organic compound which has a double bond as an additive is sufficient.

[0027] Squalene or (E)-beta-farnesene is mentioned as such an additive.

[0028] moreover -- in addition, a tris (4-methoxypheny) phosphine, a (1R)-(+)-alpha pinene, a dicyclopentadiene, the II (ethylene glycol) divinyl ether, 9, 10-dihydroanthracene, TORIPUCHISEN, [2, 2] PARASHI clo fan, etc. are mentioned as a concrete example as an additive

[0029] A positive electrode and a negative electrode consist of the fine porosity polyolefine film or the insulating electrolytic solution, and insulating polymer which carry out sinking-in maintenance of the electrolytic solution, and this invention functions more effectively in the nonaqueous electrolyte cell which has countered through the electrolyte which at least the part gelled.

[0030] Moreover, reliability can be raised more by using together with the charge control system of the nonaqueous electrolyte

rechargeable battery which gave the function to sense elevation of cell temperature and to cut the circuit of charge.

[0031] As a method of sensing elevation of cell temperature and cutting the circuit of charge, a positive temperature coefficient thermistor (PTC) or a thermal fuse is desirable, and the highest reliability is acquired when the range of these positive property thermistor (PTC) or the operation temperature of a thermal fuse is 60-120 degrees C.

[0032] By carrying the control system which charges such a nonaqueous electrolyte rechargeable battery and a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, the device which is more excellent in a long-term life, and has high reliability and high safety is realizable.

[0033]

[Embodiments of the Invention] In this invention, the organic compound contained in nonaqueous electrolyte starts electrolytic polymerization on a positive active material, when a cell becomes a overcharge field. By this reaction, the reaction efficiency by which a lithium ion is drawn out from a positive electrode can fall remarkably, and can prevent the fall of the thermal stability of a positive active material.

[0034] Moreover, since the polymer generated by the polymerization is generated on a positive-electrode front face, it can check the charge transfer reaction of a positive active material, it can increase the internal resistance of a cell extremely, and can stop the current from a power supply.

[0035] Moreover, it becomes possible to stop overcharge current by the manifestation of the shutdown mechanism of the separator which originates in a thermofusion, for example in the cell using the polyolefine film of fine porosity as separator.

[0036] In this case, since cell temperature rises where the reaction efficiency by which a lithium ion is drawn out from a positive electrode by adding the additive fell remarkably and the thermal stability of a positive active material is held, when current stops without carrying out unusual generation of heat of the cell, cell temperature can fall gradually and can secure safety.

[0037] Moreover, by preparing a temperature sensing type current isolating switch (for example, a positive temperature coefficient thermistor (PTC) and a thermal fuse) in the cell exterior, current can be intercepted more exactly and safety can be secured.

[0038] Since the additive in this invention has not aimed at the redox shuttle, the irreversible thing of oxidation reaction is desirable and, as for JP,7-362614,A aiming at the reversibility of an oxidation-reduction reaction, and JP,9-50822,A, the purposes differ.

[0039] The organic compound added as an essential function of this invention is a potential field (in 3.0-4.3V, it must be chemically stable, and it is necessary to carry out an oxidation polymerization promptly in a overcharge field in the case where LiCoO<sub>2</sub> was used for the positive electrode and carbonaceous material is used for a negative electrode) where a cell usually operates.

[0040] Such electrochemical oxidation reaction can calculate to HAMIRUTONIAN the orbital energy level (HOMO energy (the highest occupancy orbital energy)) of the occupancy electron which is the easiest to remove by using the PM3 method by half-experiential molecular orbital calculus. (:, for example, JP,6-333576,A, easily calculable by computer using MOPAC recently)

When HOMO energy is -8.5eV - -11.0eV, in the potential field in which a cell is usually used, it was stable, and as a result of investigating the relation between electrochemical oxidation resistance and HOMO energy, when it becomes a surcharge, it turns out that oxidization electrolytic polymerization is carried out efficiently. Therefore, as for the organic compound as an additive in this invention, it is desirable for HOMO energy to be -8.5eV - -11.0eV.

[0041] Moreover, especially, when it is an aromatic compound and the compound which has a vinyl group as such an organic compound with which an oxidation polymerization tends to happen electrochemically, it turns out that oxidization electrolytic polymerization advances [ a conversion efficiency ] effectively highly.

[0042] Moreover, the organic compound added in this invention needs a stable thing in the potential field (it is 0V-1.5V to Li metal-electrode criteria) of the negative electrode usually used.

[0043] It is known that the reducing one-proof of the organic compound added has the LUMO energy (lowest-unoccupied-molecular-orbital energy) and the correlation of a molecular orbital. (For example, JP,5-290882,A) .

[0044] That is, a reduction potential means that it is hard a low, i.e., returned, so that LUMO energy is high. Such LUMO energy can use and calculate the PM3 method to HAMIRUTONIAN by half-experiential molecular orbital calculus similarly.

[0045] When for example, carbonaceous material, Sn, or Si compound is used as a negative electrode, it is desirable for LUMO energy (lowest-unoccupied-molecular-orbital energy) to be -0.135eV - 3.5eV at least, and it is more desirable in it being 0.3-3.5eV especially.

[0046] That is, by containing such an organic compound, even if it changed into the overcharge state, it was safe and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery excellent in the cycle property and the preservation property was realized.

[0047] Furthermore, a more reliable rechargeable battery system can be offered by making to be a positive temperature coefficient thermistor (PTC) or a thermal fuse as a function to sense elevation of cell temperature on the above-mentioned cell, and to cut the circuit of charge into the charge control system of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which it had.

[0048] As a desirable lithium content multiple oxide used for a positive active material by this invention Lix CoO<sub>2</sub>, Lix NiO<sub>2</sub> (U.S. Pat. No. 4302518), Lix MnO<sub>2</sub>, Lix Co<sub>1-y</sub>nickel<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub> (JP,63-299056,A), Lix CoV<sub>1-f</sub>O<sub>2</sub>, LixNi<sub>1-y</sub>MyO<sub>2</sub> (M=Ti) V, Mn, Fe, LixCo<sub>a</sub>Ni<sub>b</sub>McO<sub>2</sub> (M=Ti, Mn, aluminum, Mg, Fe, Zr), Lix Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Lix Mn<sub>2-y</sub>MyO<sub>4</sub> (M=Na, Mg, Sc, Y, Fe, Co, nickel, Ti, Zr, Cu, Zn, aluminum, Pb, Sb)

(-- here -- x -- = -- zero - 1.2 -- y -- = -- zero - zero . -- nine -- f -- = -- 0.9 - zero . -- 98 -- z -- = -- 2.0 - 2.3 -- a+b+c -- = -- one -- zero -- <= -- a -- <= -- one -- zero -- <= -- b -- <= -- one -- zero -- <= -- c -- <= -- one --) -- raising -- having . Here, the x

above-mentioned values are values before a charge-and-discharge start, and are fluctuated by charge and discharge.

[0049] According to desired composition, pulverization mixture of the lithium content multiple oxide used for a positive active material by this invention can be carried out, and it can calcinate or compound a carbonate, a nitrate, an oxide, or a hydroxide of transition metals, such as the carbonate of a lithium, a nitrate, an oxide or a hydroxide, cobalt, manganese, or nickel, etc. by the solution reaction. Especially the calcinating method is desirable and burning temperature is 250-1500 degrees C of the temperature which some mixed compounds decompose and fuse. As for a firing time, it is desirable that it is 1 - 80 hours. as baking gas atmosphere -- air, an oxidizing atmosphere, and reducing atmosphere -- any are especially sufficient and it is not limited

[0050] In this invention, you may use together the positive active material from which plurality differed. For example, what has the opposite expansion contraction behavior at the time of charge and discharge can be used. The desirable example of the positive active material which expands at the time of electric discharge (at the time of lithium ion insertion), the desirable example of the positive active material contracted at the time of charge (at the time of lithium ion discharge) is a spinel type lithium content manganic acid ghost, contracts at the time of electric discharge (at the time of lithium ion insertion), and expands at the time of charge (at the time of lithium ion discharge) is a lithium content cobalt oxide. As a desirable structure expression of a spinel type lithium content manganic acid ghost, it is  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), and is  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) as a desirable example of a lithium content cobalt oxide.

[0051] the positive electrode in this invention -- a mixture -- in the constituted cell, if an inner electric conduction agent is an electronic-conduction nature material which does not cause a chemical change, it is good anything For example, organic conductivity material, such as conductive metallic oxides, such as conductive whiskers, such as metal powders, such as conductive fiber, such as carbon black, such as graphite, such as natural graphites (scale-like graphite etc.) and an artificial graphite, acetylene black, KETCHIEN black, channel black, furnace black, lamp black, and thermal black, a carbon fiber, and a metal fiber, fluoride carbon, copper, nickel, aluminum, and silver, a zinc oxide, and a potassium titanate, and titanium oxide, or a polyphenylene derivative, etc. can be included as independent or such mixture. In these electric conduction agents, an artificial graphite, acetylene black, and especially nickel powder are desirable. Although especially the addition of an electric conduction agent is not limited, its 1 - 50 % of the weight is especially desirable, and its 1 - 30 % of the weight is desirable. In carbon or especially graphite, 2 - 15 % of the weight is desirable.

[0052] the positive electrode in this invention -- a mixture -- the decomposition temperature of an inner desirable binder is polymer 300 degrees C or more For example, polyethylene, polypropylene, a polytetrafluoroethylene (PTFE), A polyvinylidene fluoride (PVDF), a tetrafluoroethylene-hexafluoro ethylene copolymer, A tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (FEP), A tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer (PFA), A fluoride vinylidene-hexafluoropropylene copolymer, a fluoride vinylidene-chlorotrifluoroethylene copolymer, An ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE resin), a polychlorotrifluoroethylene resin (PCTFE), A fluoride vinylidene-pentafluoro propylene copolymer, a propylene-tetrafluoroethylene copolymer, An ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymer (ECTFE), a fluoride vinylidene-hexafluoropropylene-tetrafluoroethylene copolymer, and a fluoride vinylidene-perfluoro methyl-vinyl-ether-tetrafluoroethylene copolymer can be mentioned. Especially, this most desirable is a polyvinylidene fluoride (PVDF) and a polytetrafluoroethylene (PTFE).

[0053] If it is the electronic-conduction object which does not cause a chemical change in the constituted cell as a charge collector of a positive electrode, it is good anything. For example, the thing which made carbon, nickel, titanium, or silver process is used for the front face of aluminum or stainless steel else [, such as stainless steel, nickel, aluminum, titanium, and carbon ] as a material. Especially, aluminum or an aluminium alloy is desirable. Oxidizing the front face of such material is also used. Moreover, you may attach irregularity to a current collection body surface with surface treatment. As for a configuration, the Plastic solid of a film besides the foil, a sheet, the thing netted and punched, a lath object, a porosity object, a foam, a fiber group, and a nonwoven fabric object etc. is used. Although especially thickness is not limited, a 1-500-micrometer thing is used.

[0054] As a negative-electrode material used by this invention, what is necessary is just occlusion and the compound which can be emitted about lithium ions, such as a lithium, a lithium alloy, an alloy, an intermetallic compound, carbon, an organic compound, an inorganic compound, a metal complex, and an organic high molecular compound. Even if these are independent, it may combine and they may use.

[0055] As a lithium alloy, Li-aluminum (U.S. Pat. No. 4002492 etc.), Li-aluminum-Mn, Li-aluminum-Mg, Li-aluminum-Sn, Li-aluminum-In, Li-aluminum-Cd, Li-aluminum-Te, Li-Ga (JP,60-257072,A), Li-Cd, Li-In, Li-Pb, Li-Bi, Li-Mg, etc. are mentioned. In this case, as for the content of a lithium, it is desirable that it is 10% or more.

[0056] As an alloy and an intermetallic compound, the compound of transition metals and silicon, the compound of transition metals and tin, etc. are mentioned, and especially the compound of nickel and silicon is desirable.

[0057] As a carbonaceous material, corks, pyrolytic carbons, a natural graphite, an artificial graphite, a meso carbon micro bead, a graphitization mesophase microsphere, vapor-growth carbon, glassy carbons, a carbon fiber (a polyacrylonitrile system, a pitch system, a cellulose system, vapor-growth carbon system), indeterminate form carbon, the carbon with which the organic compound was calcinated are mentioned, even if these are independent, it may combine and they may use. Graphite material, such as what graphitized the mesophase microsphere especially, a natural graphite, and an artificial graphite, is desirable. In addition, different-species compounds, such as O, B, P, N, S, SiC, and B<sub>4</sub>C, may also be included in carbonaceous material besides carbon. As a content, 0 - 10 % of the weight is desirable.

[0058] As an inorganic compound, titanate-acid ghosts, tungstic-acid ghosts, molybdenum oxides, niobic-acid ghosts, banazin-san ghosts, and ferric acid ghosts are mentioned as for example, a tin compound, a silicon compound, and an inorganic oxide, for

example. Moreover, as inorganic chalcogenide, an iron sulfide, a molybdenum sulfide, a titanium sulfide, etc. are mentioned, for example. As an organic high molecular compound, cobalt nitrides, copper nitrides, nickel nitrides, iron nitrides, and manganese nitrides can be used as high molecular compounds, such as the poly thiophene and a polyacetylene, and a nitride.

[0059] Such negative-electrode material may be compounded and used, for example, the combination of carbon, an alloy and carbon, an inorganic compound, etc. can be considered.

[0060] The average grain size of the carbon material used by this invention has desirable 0.1-60 micrometers. It is 0.5-30 micrometers more preferably. As for specific surface area, it is desirable that it is 1-10m<sup>2</sup>/g. A graphite 100A or more has [ a crystal structure top / the interval (d002) of a carbon hexagon-head flat surface ] the size (LC) of the microcrystal of c shaft orientations desirable [ moreover, ] at 3.35-3.40A.

[0061] Since Li contains in the positive active material in this invention, the negative-electrode material (carbon etc.) which does not contain Li can be used. Moreover, since it can supply with Li which the above-mentioned negative-electrode material was made to contain even if a part of Li(s) react with an electrolyte etc. and serve as inactive if the negative-electrode material which does not contain such Li is made to contain a little (for it to be 0.01 - 10 weight section grade to the negative-electrode material 100 weight section) Li, it is desirable. It is good, if the lithium metal heated and fused is applied on the charge collector which stuck negative-electrode material by pressure, Li is infiltrated into negative-electrode material, or a lithium metal is beforehand stuck by sticking by pressure etc. into an electrode group and Li is made to dope in negative-electrode material electrochemically in the electrolytic solution, in order to make negative-electrode material contain Li as mentioned above for example.

[0062] a negative electrode -- a mixture -- an inner electric conduction agent -- a positive electrode -- a mixture -- like an inner electric conduction agent, if it is the electronic-conduction nature material which does not cause a chemical change in the constituted cell, it is good anything Moreover, since the carbonaceous material itself has electronic-conduction nature when using carbonaceous material for negative-electrode material, even if it contains an electric conduction agent, it is not necessary to carry out.

[0063] a negative electrode -- a mixture -- as an inner binder, although you may be any of thermoplastics and thermosetting resin, in this invention, the decomposition temperature of a desirable binder is polymer 300 degrees C or more For example, polyethylene, polypropylene, a polytetrafluoroethylene (PTFE), A polyvinylidene fluoride (PVDF), styrene butadiene rubber, a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (FEP), A tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer (PFA), A fluoride vinylidene-hexafluoropropylene copolymer, a fluoride vinylidene-chlorotrifluoroethylene copolymer, An ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE resin), a polychlorotrifluoroethylene resin (PCTFE), A fluoride vinylidene-pentafluoro propylene copolymer, a propylene-tetrafluoroethylene copolymer, An ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymer (ECTFE), a fluoride vinylidene-hexafluoropropylene-tetrafluoroethylene copolymer, and a fluoride vinylidene-perfluoro methyl-vinyl-ether-tetrafluoroethylene copolymer can be mentioned. They are styrene butadiene rubber and a polyvinylidene fluoride more preferably. Styrene butadiene rubber is the most desirable especially.

[0064] If it is the electronic-conduction object which does not cause a chemical change in the constituted cell as a charge collector of a negative electrode, it is good anything. For example, a thing, an aluminum-Cd alloy, etc. which were made to process carbon, nickel, titanium, or silver are used for the front face of copper or stainless steel else [ , such as stainless steel, nickel copper, titanium, and carbon, ] as a material. Especially, copper or a copper alloy is desirable. Oxidizing the front face of such material is also used. Moreover, you may attach irregularity to a current collection body surface with surface treatment. As for a configuration, a film besides the foil, a sheet, the thing netted and punched, a lath object, a porosity object, a foam, the Plastic solid of a fiber group, etc. are used. Although especially thickness is not limited, a 1-500-micrometer thing is used.

[0065] an electrode -- a filler besides an electric conduction agent or a binder, a dispersant, an ion electric conduction agent, a pressure reinforcement agent, and other various additives can be used for a mixture In the constituted cell, a filler can be used anything, if it is the fibrous material which does not cause a chemical change. Usually, fiber, such as olefin system polymer, such as polypropylene and polyethylene, glass, and carbon, is used. Although especially the addition of a filler is not limited, 0 - 30 % of the weight is desirable.

[0066] The positive electrode and negative electrode in this invention may have the protective layer introduced for the purpose of the under coat introduced for the purpose other than the binder layer containing a positive active material or negative-electrode material, such as improvement of adhesion and conductivity of a charge collector and a binder layer, a cycle property, and charge-and-discharge efficiency, the mechanical protection of a binder layer, or chemical protection. This under coat and protective layer can contain a binder, an electric conduction agent particle, a particle without conductivity, etc.

[0067] The nonaqueous electrolyte in this invention consists of a solvent and lithium salt dissolved in the solvent. As a non-aqueous solvent, for example Ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), Annular carbonate, such as butylene carbonate (BC) and vinylene carbonate (VC) Dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC), Un-annular carbonate, such as ethyl methyl carbonate (EMC) and dipropyl carbonate (DPC) Aliphatic carboxylates, such as methyl formate, methyl acetate, a methyl propionate, and an ethyl propionate gamma-lactone, such as gamma-butyrolactone, 1, 2-dimethoxyethane (DME), Non-cyclic ether, such as 1, 2-diethoxy ethane (DEE), and ethoxy methoxyethane (EME) Cyclic ether, such as a tetrahydrofuran and 2-methyl tetrahydrofuran Dimethyl sulfoxide, 1, 3-dioxolane, a formamide, an acetamide, A dimethylformamide, a dioxolane, an acetonitrile, propyl nitril, A nitromethane, an ethyl monochrome glyme, trialkyl phosphate, trimethoxy methane, A dioxolane derivative, a sulfolane, a methyl sulfolane, 1, 3-dimethyl-2-imidazolidinone, 3-methyl-2-oxazolidinone, a propylene carbonate derivative, Non-proton nature organic solvents, such as a tetrahydrofuran derivative, ethyl ether, 1, 3-propane ape ton, an anisole, dimethyl sulfoxide, and N-methyl pyrrolidone, can be mentioned, and these kinds or two sorts or more are mixed and used. It is desirable to make a mixed stock with the mixed stock of annular carbonate and un-annular carbonate or annular

carbonate and un-annular carbonate, and an aliphatic carboxylate into a principal component especially.

[0068] As lithium salt dissolved in these solvents For example,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$  and  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ , and  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  and  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$  (JP,57-74974,A), A low-grade aliphatic carboxylic-acid lithium (JP,60-41773,A),  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$  (JP,60-247265,A), Although it can be used for the electrolytic solution which can mention a chloro borane lithium (JP,61-165957,A), 4 phenyl lithium borate (JP,61-214376,A), etc., and uses these combining independent or two sorts or more It is more desirable to include especially  $\text{LiPF}_6$ .

[0069] Especially the desirable nonaqueous electrolyte in this invention contains ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate at least, and is  $\text{LiPF}_6$  as lithium salt. It is the included electrolytic solution. although especially the amount that adds these electrolytic solutions in a cell is not limited -- a positive active material, the amount of negative-electrode material, and the size of a cell -- \*\*\*\* for initial complements -- things are made Although especially the amount of dissolutions to the non-aqueous solvent of lithium salt is not limited, its 0.2 - 2 mol/l is desirable. It is more desirable to consider as 0.5 - 1.5 mol/l especially.

[0070] Moreover, if needed, you may dissolve organic additives, such as 2-methyl furan, a thiophene (JP,61-161673,A), a pyrrole (JP,3-59963,A), an aniline (JP,60-79677,A), a crown ether, a pyridine, a triethyl force fight, a triethanolamine, cyclic ether, ethylenediamine, n-glyme, hexalin acid TORIAMIDO, a nitrobenzene derivative, and a nitrogen-containing aromatic heterocyclic compound (JP,9-204932,A), in the above-mentioned electrolytic solution in order to acquire a good charge-and-discharge property. It is usually used for it, making separator, such as porous polymer, a glass filter, and a nonwoven fabric, sink in or fill up with this electrolytic solution.

[0071] Moreover, in order to make the electrolytic solution into incombustibility, a \*\* halogen solvent, for example, a carbon tetrachloride, and a 3 fluoridation ethylene chloride can be included in the electrolytic solution. Moreover, in order to give aptitude to elevated-temperature preservation, carbon dioxide gas can be included in the electrolytic solution.

[0072] Moreover, the gel electrolyte which made the organic solid electrolyte contain the above-mentioned nonaqueous electrolyte can also be used. The above-mentioned organic solid electrolyte has effective macromolecule matrix materials, such as a polyethylene oxide, polypropylene oxide, polyphosphazene, the poly aziridine, a polyethylene sulfide, polyvinyl alcohol, a polyvinylidene fluoride, poly hexafluoropropylene, etc. these derivatives and mixture, and complex. Especially, the mixture of a fluoride vinylidene, the copolymer of hexafluoropropylene and a polyvinylidene fluoride, and a polyethylene oxide is desirable.

[0073] As separator, it has big ion transmittance, and has a predetermined mechanical strength, and an insulating fine porosity thin film is used. Moreover, it is desirable to have the function to blockade a hole above 80 degrees C and to raise resistance. Independent, or the sheets and nonwoven fabrics which were built with combined olefin system polymer or a glass fiber, such as organic-solvent-proof nature, hydrophobic shell polypropylene, and polyethylene, are used. As for the aperture of separator, it is desirable that it is the range which the active material from which it was desorbed from the electrode sheet, a binder, and an electric conduction agent do not penetrate, for example, what is 0.01-1 micrometer is desirable. Generally as for the thickness of separator, 10-300 micrometers is used. Moreover, although a void content is determined according to the permeability, the material, and film pressure of an electron or ion, it is desirable that it is generally 30 - 80%.

[0074] The configuration of a cell can apply a coin type, a button type, a sheet type, cylindrical, a flat type, a square shape, etc. to all. At the time of a coin type and a button type, the mixture of a positive active material or negative-electrode material is compressed into the configuration of a pellet, and is mainly used. [ configuration / of a cell ] The thickness and the diameter of the pellet are decided with the size of a cell. Moreover, when the configurations of a cell are a sheet type, cylindrical, and a square shape, on a charge collector, the mixture of a positive active material or negative-electrode material is applied, (coat) dried and compressed, and is mainly used. Common practice can be used for the method of application. For example, the reverse rolling method, the direct rolling method, the blade method, the knife method, the extrusion method, the curtain method, the gravure method, the bar method, the casting method, the dipping method, and the squeeze method can be mentioned. The blade method, the knife method, and the extrusion method are desirable also in it. As for an application, it is desirable to carry out the speed for 0.1-100m/. Under the present circumstances, according to the solution physical properties of a mixture, and a drying property, the surface state of a good application layer can be obtained by selecting the above-mentioned method of application. The time of one side [ every ] \*\* or double-sided \*\*\*\* is sufficient as an application. Moreover, it is desirable to prepare an application layer in the both sides of a charge collector, and you may consist of two or more layers in which the application layer of one field contains a binder layer. A binder layer contains a binder, an electrical conducting material, etc. other than the matter concerning insertion discharge of a lithium ion like a positive active material or negative-electrode material. You may have the protective layer which does not contain the active material other than a binder layer, the under coat prepared on a charge collector, the interlayer prepared between binder layers. As for the layer which does not have these active materials, it is desirable that a conductive particle, an insulating particle, and a binder are included.

[0075] Moreover, continuation, intermittence, or a stripe is sufficient as an application. Although the thickness, length, and width of the application layer are decided with the size of a cell, the thickness of the application layer of one side is in the state where it was compressed after dry, and especially its 1-2000 micrometers are desirable.

[0076] The method generally adopted can be used as a pellet, or dryness of a sheet or the dehydration method. Especially, it is desirable independent or to combine and to use hot blast, a vacuum, infrared radiation, far infrared rays, an electron ray, and a damp wind. The range of temperature of 80-350 degrees C is desirable, and its range which is 100-250 degrees C is especially desirable. moisture content -- the cell whole -- 2000 ppm or less -- desirable -- a positive electrode -- a mixture and a negative electrode -- it is desirable to make it 500 ppm or less in a mixture or an electrolyte, respectively in respect of cycle nature Although the method generally adopted can be used for the method of pressing a sheet, a die-press method and its calender pressing method are especially desirable. Although especially press \*\* is not limited, its 0.2 - 3 t/cm<sup>2</sup> is desirable. The press

speed of the calender pressing method has the amount of desirable 0.1-50m/. Press temperature has desirable room temperature -200 degree C. As for the ratio of the width of face of the positive-electrode sheet to a negative-electrode sheet, 0.9-1.1 are desirable. Especially, 0.95-1.0 are desirable. the content ratio of a positive active material and negative-electrode material -- a compound kind and a mixture -- since it changes with prescription, although it cannot limit, it can be set as the optimal value in the viewpoint of capacity, cycle nature, and safety

[0077] In addition, the winding object of the electrode in this invention may be the configuration of prismatics, such as an ellipse cartridge and a rectangle, where it is not necessary to be necessarily a perfect circle cartridge, and the cross section is an ellipse.

[0078] Although it is desirable to put the desirable thing of the above-mentioned chemistry material or a cell component part together as for a desirable combination of this invention, both acetylene black is also included as an electric conduction agent as a positive active material including Lix CoO<sub>2</sub>, Lix NiO<sub>2</sub>, and LixMn 2O<sub>4</sub> (it is  $0 \leq x \leq 1$  here). The positive-electrode charge collector is carrying out configurations, such as the network and sheet which are made from stainless steel or aluminum, a foil, and a lath. As a negative-electrode material, it is not lithium metal independent, and it is desirable that at least one sort of compounds, such as an alloy and carbonaceous material, are included. The negative-electrode charge collector is carrying out configurations, such as the network and sheet which are made from stainless steel or copper, a foil, and a lath. In the mixture used with a positive active material or negative-electrode material, you may mix carbon materials, such as acetylene black and a graphite, as an electronic-conduction agent. a binder is independent in elastomers, such as polymer containing fluorine-containing thermoplasticity compounds, such as a polyvinylidene fluoride and a polytetrafluoroethylene, and an acrylic acid, styrene butadiene rubber, and an ethylene propylene terpolymer, -- or it can mix and use Moreover, as the electrolytic solution, it combines and ethylene carbonate and the thing containing LiPF<sub>6</sub> which added aliphatic carboxylate compounds, such as methyl acetate and a methyl propionate, to annular [ , such as diethyl carbonate, dimethyl carbonate, and ethyl methyl carbonate, ], un-annular carbonate, or them are still more desirable as lithium salt. Furthermore, independent or those combination of polypropylene or polyethylene are desirable as separator. Any of a cylinder, flatness, and a square shape are sufficient as the form of a cell. It is desirable to equip a cell with a means (an example, an internal pressure open-sand-mold relief valve, separator that raises resistance at an elevated temperature) by which safety is securable also for a malfunction.

[0079]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained, referring to a drawing.

[0080] (Example 1) Drawing of longitudinal section of the cylindrical shape cell used for drawing 1 by this example is shown. In drawing, the cell case into which 1 processed the stainless steel plate of organic-proof electrolytic-solution nature, the obturation board with which 2 prepared the relief valve, and 3 show insulating packing. 4 is a group of electrode, and a positive electrode and a negative electrode are wound in the shape of a multiple-times swirl through separator, and it is contained in the case 1. And from the above-mentioned positive electrode, the positive-electrode lead 5 is pulled out and it connects with the obturation board 2, and from the negative electrode, the negative-electrode lead 6 is pulled out and it connects with the bottom of the cell case 1. 7 is prepared in the vertical section of a group of electrode 4 with the insulating ring, respectively. A positive one, a negative-electrode board, etc. are explained in detail below.

[0081] a positive electrode mixes Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mixes 7% of fluororesin system binders acetylene black 3% to the weight of the powder of LiCoO<sub>2</sub> which calcinated for 10 hours and was compounded at 900 degrees C, and suspends them in carboxymethyl-cellulose solution -- making -- a positive electrode -- a mixture -- it considered as the paste aluminum foil with a thickness of 30 micrometers -- a positive electrode -- a mixture -- coating of the paste was carried out, and it rolled out after dryness and considered as the positive-electrode board with the thickness of 0.18mm, a width of face [ of 37mm ], and a length of 390mm

[0082] The negative electrode used what graphitized the mesophase microsphere at the elevated temperature of 2800 degrees C (a mesophase graphite is called below). After mixing styrene / butadiene rubber 5% to the weight of this mesophase graphite, carboxymethyl-cellulose solution was made to suspend and it was made the shape of a paste. and this negative electrode -- a mixture -- coating of the paste was carried out to both sides of Cu foil with a thickness of 0.02mm, and it rolled out after dryness and considered as the negative-electrode board with the thickness of 0.20mm, a width of face [ of 39mm ], and a length of 420mm

[0083] And the lead made from nickel was attached in the product made from aluminum, and the negative-electrode board at the positive-electrode board, respectively, and the cell case with winding, a diameter [ of 17.0mm ], and a height of 50.0mm was spirally supplied through the separator made from polypropylene with the thickness of 0.025mm, a width of face [ of 45mm ], and a length of 950mm. What dissolved LiPF<sub>6</sub> of 1 mol/l in the solvent which mixed MP with EC by the volume ratio of DEC and 30:50:20 is used for the electrolytic solution. as an additive of the electrolytic solution As an organic compound applicable to (\*\* 1), a hexa phenylbenzene, para terphenyl, 1-phenyl piperazine, 1, 2 and 3, 4-tetrahydroisoquinoline, A phenylcyclohexane, 1 and 3, 5-triphenyl benzene, dodeca hydronalium triphenylene, and the divinylbenzene were added 2% of the weight to the total amount of an organic solvent and an additive, after pouring this in, it obturated, and it considered as the cells 1-9 of this invention.

[0084] (Example 2) The swirl type telescopic cell was constituted like (the example 1) except having used t-butyl-vinyl-ether, methyl-methacrylate monomer, vinyl cyclohexane, 2, and 3-dimethyl-1,3-butadiene as an organic compound applicable to (\*\* 2) as an additive of the electrolytic solution. This was made into the cells 10-14 of this invention.

[0085] (Example 3) The swirl type telescopic cell was constituted like (the example 1) except having used tribenzylamine and N-phenyl-dibenzylamine as an organic compound applicable to (\*\* 3) as an additive of the electrolytic solution. This was made into the cells 15 and 16 of this invention.



[0086] (Example 4) The swirl type telescopic cell was constituted like (the example 1) except having used squalene or (E)-beta-foul NESEN as an organic compound applicable to the straight chain type organic compound of carbon numbers 15-60 which has a double bond as an additive of the electrolytic solution. This was made into the cells 15 and 16 of this invention.

[0087] (Example 5) The swirl type telescopic cell was constituted like (the example 1) except having used a tris (4-methoxyphenyl) phosphine, a (1R)-(+)-alpha pinene, a dicyclopentadiene, the JI (ethylene glycol) divinyl ether, 9, 10-dihydroanthracene, TORIPUCHISEN, and [2, 2] PARASHI clo fan as an additive of the electrolytic solution. This was made into the cells 19-25 of this invention.

[0088] (Example 1 of comparison) As an example of comparison, the swirl type telescopic cell was constituted for the cell which does not add the additive of the electrolytic solution like (the example 1). It considered as the cell (cell 26) of comparison of this.

[0089] (Example 2 of comparison) As an example of comparison, the swirl type telescopic cell was constituted like (the example 1) except having used the biphenyl, the thiophene, and 3-chloro thiophene as an additive of the electrolytic solution. It considered as the cell (cells 27-29) of comparison of this.

[0090] The cells 1-25 of this invention and five every cells each of comparative cells 26-29 are prepared. next, with the environmental temperature of 20 degrees C After investigating the electric discharge property in 1A of the cell of a charge state which performed constant-potential charge of 500mA of charge voltage 4.2V, and charging-time 2 hours of limit current, It saves for five days at 80 degrees C in the state of charge, and the result which performed charge and electric discharge on conditions with the same said of the cell after preservation, and asked for the capacity recovery factor after preservation (capacity x100(%) before the capacity/preservation after preservation) is shown in Tables 1-6.

[0091] Moreover, these were prepared 20 every cells each, the surcharge was performed to the pan by 1A from the charge state, and it checked whether a cell would carry out unusual generation of heat. The number of cells which unusual-among 20 cells generation of heat generated was shown in Tables 1-6.

[0092] Table 1 (example 1)

No.	添加剤	HOMO	LUMO	保存後回復率	過充電試験
1	ヘキサフェニルベンゼン	-9.442	0.0813	91.2	0/20
2	ローテルフェニル	-9.3829	0.0474	93.7	0/20
3	1-フェニルピラジン	-8.8402	0.3045	94.8	0/20
4	1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン	-9.1083	0.3747	92.8	0/20
5	フェニルシクロヘキサン	-9.4288	0.3961	92.3	0/20
6	1,3,5-トリフェニルベンゼン	-9.5698	0.1704	93.7	0/20
7	ドデカヒドロトリフェニレン	-8.8282	0.5063	91.4	0/20
8	ジビニルベンゼン	-9.0738	-0.1222	91.7	0/20
9	1,4-ジシクロヘキシルベンゼン	-9.2999	0.3508	91.7	0/20

[0093] Table 2 (example 2)

No.	添加剤	HOMO	LUMO	保存後回復率	過充電試験
10	4-ブチルビニルエーテル	-9.3128	1.4402	93.5	0/20
11	メタクリル酸メチルモノマー	-10.56	0.4128	91.5	0/20
12	ビニルシクロヘキサン	-10.124	1.1991	91.7	0/20
13	2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン	-9.5072	0.8255	91.5	0/20
14	メチレンシクロヘキサン	-9.8256	1.1529	94.6	0/20

[0094] Table 3 (example 3)

No.	添加剤	HOMO	LUMO	保存後回復率	過充電試験
15	トリベンジルアミン	-9.0909	0.1285	94.8	0/20
16	N-フェニルジベンジルアミン	-9.2571	0.2468	92.6	0/20

[0095] Table 4 (example 4)

No.	添加剤	HOMO	LUMO	保存後回復率	過充電試験
17	スクアレン	-9.2002	0.9853	93.4	0/20
18	(E)-β-ファルネセン	-9.3018	0.3382	91.5	0/20

[0096] Table 5 (example 5)

No.	添加剤	HOMO	LUMO	保存後回復率	過充電試験
19	トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン	-8.7072	0.1294	94.1	0/20
20	(1R)-(+)- $\alpha$ -ピネン	-9.8117	1.1448	94.3	0/20
21	ジシクロペンタジエン	-9.5743	0.9682	93.2	0/20
22	ジ(エチレンジグリコール)ジビニルエーテル	-9.5991	1.1676	92.5	0/20
23	9,10-ジヒドロアントラセン	-9.171	0.3121	91.7	0/20
24	トリブチセン	-9.2378	0.1824	93.9	0/20
25	[2,2]パラシクロファン	-8.9716	0.2534	91.1	0/20

[0097] Table 6 (examples 1 and 2 of comparison)

No.	添加剤	HOMO	LUMO	保存後回復率	過充電試験
26	なし			93.9	8/20
27	ビフェニル	-9.1449	-0.1419	78.4	0/20
28	チオフェン	-9.5429	-0.1917	72.3	0/20
29	3-クロロチオフェン	-9.2515	-0.4247	69.6	0/20

[0098] As shown in Table 6, when a surcharge was performed, about the cell 26 which does not add an additive, the phenomenon of unusual generation of heat was accepted in 8 in 20 cells cell. In the former, although the safety of a cell has been secured by establishing two or more safety mechanisms depended on the protection network and current breaker style of charge voltage, when not performing safety protection, for example like this example 1 of comparison, such unusual generation of heat may take place.

[0099] The result which measured the voltage and cell side temperature at the time of overcharge of the example 1 (cell 26) of comparison to drawing 2 is shown.

[0100] By performing a surcharge shows that the lithium in a positive electrode was drawn out first, cell temperature rose after that based on increase of electronic resistance of a positive electrode, increase of the liquid resistance by the oxidative degradation of the electrolytic solution, the exhaustion of liquid, etc., and unusual generation of heat has arisen since thermal stability has already fallen in the melting temperature of separator.

[0101] On the other hand, by the cells 1-25 which added the additive of this invention, as shown in Table 1 - 5, even if it performed the overcharge examination, unusual generation of heat was not accepted. As an example of representation of this example, the overcharge behavior of the cell which added the hexa phenylbenzene of an example 1 was shown in drawing 3.

[0102] In this example, it turns out that a cell voltage will go up remarkably shortly after a surcharge is started, and the polarization property of a cell is bad. In connection with this, cell temperature also rises early, current will not flow in the melting temperature of separator, and temperature falls safely, without carrying out unusual generation of heat of the cell temperature.

[0103] This is for current not to flow on a cell by an exhaustion of the electrolytic solution, or the shutdown of separator, before an additive generates the high oxidation-polymerization film of resistance on a positive-electrode front face according to an oxidation polymerization preferentially, polarization is large, decomposition of the electrolytic solution advances dominantly by the bird clapper and the thermal stability of a positive electrode falls rather than the lithium in a positive electrode is drawn out in a surcharge.

[0104] Reliability can be further raised as a cell charge system by preparing a positive temperature coefficient thermistor (PTC) or a thermal fuse as a function to sense the rise of cell temperature and to cut the circuit of charge naturally. Since it is indispensable for a positive active material to operate at stable temperature thermally, and not to operate in the general environmental temperature of a cell device as for a positive temperature coefficient thermistor (PTC) or the operation temperature of a thermal fuse, it is desirable that it is the range which is 60-120 degrees C.

[0105] Since the additive used by this example was excellent in the reducing one-proof in a negative electrode, compared with the additive advocated conventionally used in the example 2 of comparison, the preservation property in an elevated temperature was excellent.

[0106] As mentioned above, by using the additive of this invention showed that a very reliable cell with a good elevated-temperature preservation property was realizable safely at the time of overcharge.

[0107] Moreover, as a result of performing examination to the concentration of an additive, improvement in safety was accepted at 0.1 % of the weight or more. At 20 % of the weight or more, the electric discharge property of a cell began to become [ an addition ] bad. This is considered because own conductivity of the electrolytic solution decreased.

[0108] As for the addition of the additive from this to the electrolytic solution, it is desirable that it is 0.1 - 20% of the weight of a range.

[0109] In addition, this invention is not limited to this example.

[0110]

[Effect of the Invention] It is the nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by adding an electrolytic-solution additive in 0.1 - 20% of the weight of the range to the sum total of the solvent in the electrolytic solution, and an additive in this invention as mentioned above. By adding the additive of this invention, it is safe also at the time of overcharge, and a cell with the high reliability excellent in the preservation property can be realized. As separator, if a fine porosity polyolefine film is used, reliability of this cell will improve further.

[0111] Moreover, the charge control system of a still more reliable nonaqueous electrolyte rechargeable battery and a nonaqueous electrolyte rechargeable battery can be offered by giving the function to sense the rise of cell temperature and to cut the circuit of charge.

[0112] By using the charge control system of such a nonaqueous electrolyte rechargeable battery and a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, safety is high and can offer devices, such as the cellular phone which was excellent in the life property in the long run, a Personal Digital Assistant device, a camcorder, a personal computer, PDA, a pocket audio equipment, an electric vehicle, and a power supply for load leveling.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-15158

(P2001-15158A)

(43) 公開日 平成13年1月19日 (2001.1.19)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

キーワード (参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 5 H 0 2 2

2/34

2/34

B 5 H 0 2 9

A

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願平11-184931

(22) 出願日

平成11年6月30日 (1999.6.30)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 渡邊 庄一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72) 発明者 岩本 和也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

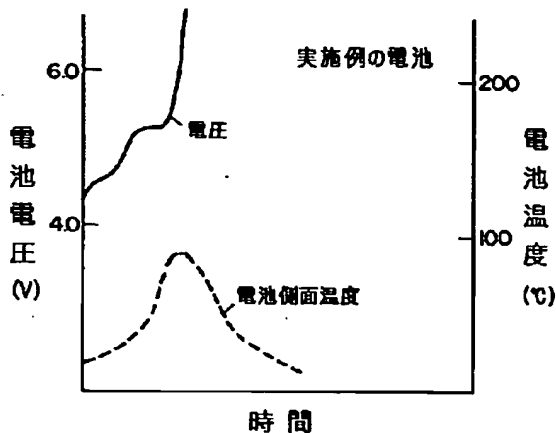
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池および非水電解液二次電池の充電制御システムおよびこれを用いた機器

(57) 【要約】

【課題】 安全性と長期信頼性に優れた電池および携帯情報機器を提供する。

【解決手段】 再充電可能な正極と負極と非水電解液とを用いる非水電解液二次電池において、半経験的分子軌道計算法でハミルトニアンにPM3法を用いて計算したHOMOエネルギー (最高占有軌道エネルギー) が $-8.5\text{ eV} \sim -11.0\text{ eV}$ であり、且つLUMOエネルギー (最低空軌道エネルギー) が $-0.135\text{ eV} \sim -3.5\text{ eV}$ である有機化合物を電解液添加剤と非水溶媒との合計に対して $0.1 \sim 20$ 重量%の範囲において添加した電池および充電制御システムを構成したものである。



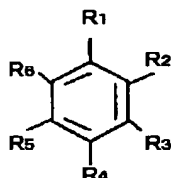
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有複合酸化物を正極活物質とし、リチウムの吸蔵、放出が可能な材料を負極材料とし、非水溶媒を含む非水電解液を用い、前記非水電解液中に、半経験的分子軌道計算法でハミルトニアンにPM3法を用いて計算したHOMOエネルギー（最高占有軌道エネルギー）が $-8.5\text{ eV} \sim -11.0\text{ eV}$ であり、且つLUMOエネルギー（最低空軌道エネルギー）が $-0.135\text{ eV} \sim 3.5\text{ eV}$ である有機化合物を1種類以上含有し、前記有機化合物の総量が前記非水溶媒と前記有機化合物の総量との合計に対して0.1～20重量%の範囲にある非水電解液二次電池。

【請求項2】 非水電解液中含有する有機化合物が、(化1)で表される請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【化1】



( $R_1 \sim R_6$ : Hもしくは以下の条件を満たす置換基 (Hの数は5個以下)

アルキル基 (二重結合を含んでもよい)

1, 2位で環を形成してもよい (環中にヘテロ原子を含んでもよい)

アリール基

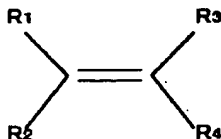
シクロヘキサン (環中にヘテロ原子を含んでもよい)

アミノ基 (アリール基をもってもよい)

【請求項3】 非水電解液中の(化1)で表される有機化合物が、ヘキサフェニルベンゼン、p-テルフェニル、1-フェニルピペラジン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリン、フェニルシクロヘキサン、1, 3, 5-トリフェニルベンゼン、ドデカヒドロトリフェニレン、ジビニルベンゼン、1, 4-ジシクロヘキシルベンゼンからなる群から選ばれた1種類以上である請求項2記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 非水電解液中含有する有機化合物が、(化2)で表される請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【化2】



( $R_1 \sim R_4$ : Hもしくは以下の条件を満たす置換基 (Hの数は3個以下)

アルキル基 (二重結合を含んでもよい)

2

アルキル基 (エステル結合を含んでもよい)

アルキル基 (脂環式化合物を含んでもよい)

アルコキシル基

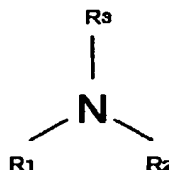
アリール基 ( $R_1, R_2$ もしくは $R_3, R_4$ で環を形成してもよい)

シクロヘキサン (環中にヘテロ原子を含んでもよい)

【請求項5】 非水電解液中の(化2)で表される有機化合物が、 $\alpha$ -ブチルビニルエーテル、メタクリル酸メチルモノマー、ビニルシクロヘキサン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、メチレンシクロヘキサンからなる群から選ばれた1種類以上である請求項4記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 非水電解液中含有する有機化合物が、(化3)で表される請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【化3】



( $R_1 \sim R_3$ : 以下の条件を満たす置換基

アルキル基

アリールアルキル基

アリール基

ナフチル基)

【請求項7】 非水電解液中含有する有機化合物がトリベンジルアミン、N-フェニル-ジベンジルアミンから選ばれた少なくとも1種類の有機化合物であることを特徴とする請求項6記載の非水電解液二次電池。

【請求項8】 非水電解液中含有する有機化合物が、二重結合を持つ炭素数15～60の直鎖型有機化合物であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項9】 非水電解液中含有する有機化合物が、スクアレンもしくは(E)- $\beta$ -ファルネセンであることを特徴とする請求項8記載の非水電解液二次電池。

【請求項10】 非水電解液中含有する有機化合物が、トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン、(1R)-(+)- $\alpha$ -ピネン、ジシクロペンタジエン、ジ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、9, 10-ジヒドロアントラセン、トリブチセン、[2, 2]パラシクロファンから選ばれた少なくとも1種類の有機化合物であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項11】 リチウム含有複合酸化物を正極活物質とし、リチウムの吸蔵、放出が可能な材料を負極とし、非水電解液とを用いた非水電解液二次電池において、上記正極と負極は電解液を含浸保持する絶縁性の微多孔性

20

30

40

50

ポリオレフィン膜もしくは電解液とポリマーからなり、少なくとも一部がゲル化した電解質を介して対向していることを特徴とする請求項1～10記載の非水電解液二次電池。

【請求項12】 請求項1～11記載の非水電解液二次電池の電池温度の上昇を感知して充電の回路を切断する機能を持つ非水電解液二次電池の充電制御システム。

【請求項13】 前記電池温度の上昇を感知して充電の回路を切断する機能が、正特性サーミスタ(PTC)もしくは温度ヒューズである請求項12記載の非水電解液二次電池の充電制御システム。

【請求項14】 前記正特性サーミスタ(PTC)もしくは温度ヒューズの作動温度が60～120℃の範囲であることを特徴とする請求項13記載の非水電解液二次電池の充電制御システム。

【請求項15】 請求項1～11のいずれかに記載の非水電解液二次電池、もしくは請求項1～11のいずれかに記載の非水電解液二次電池と請求項12～14のいずれかに記載の非水二次電池の充電制御システムとを搭載した携帯電話、携帯情報端末機器、カムコーダ、パーソナルコンピュータ、PDA、携帯音響機器、電気自動車、ロードレベリング用電源からなる群から選ばれる機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池および前記電池の充電制御システムに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、AV機器あるいはパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高い。この中でリチウムを活性物質とする負極を用いた非水電解液二次電池はとりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

【0003】上述の電池では、正極活性物質に4V級の電圧を示すリチウム含有金属酸化物が用いられ、負極には例えば炭素質材料などのリチウムをインターカレート、デインターカレートできる材料が用いられる。

【0004】このような、非水電解液電池において、安全性の確保は最も重要な課題の一つである。

【0005】特に、リチウムイオン二次電池においては、例えば、充電制御回路の故障等により所定の充電電圧を超えて充電された場合、過充電状態となり、正極のリチウムイオンが過剰に引き抜かれて負極に移動し、所定の設計容量以上のリチウムが負極に吸蔵もしくは負極表面に金属リチウムとして析出することになる。このような状態に更に強制的に充電を続けた場合、電池の内部抵抗が上昇し、ジュール熱による発熱が非常に大きくなり、異常発熱や最悪の場合熱暴走に至る場合がある。こ

のような課題を解決するために例えば(米国特許第4943497号明細書)に記載されるように電池の内圧変化を感知して充電電流を遮断する手段等が一般的に用いられている。

【0006】しかし、このような機械的電流遮断機構では、コストダウンが難しい上、電池が小型、薄型化するに従い、構造的に電池内部に挿入することが困難になってきている。

【0007】このような課題に対し、電解液に可逆的な酸化還元反応を起こす添加剤を電池内に添加し、レドックスシャトルとして電池内に投入された電気エネルギーを自己消費する方法が提案されている。

【0008】(例えば、特開平1-206571号公報、特開平6-338347号公報、特開平7-302614号公報など)。

【0009】しかし、このようなレドックスシャトルを用いた方法では、過充電電流が大きくなった場合、電荷移動反応速度、リチウムイオンの移動速度に限界があるため充分に安全であるとは言えない。

【0010】このような課題に対し、例えば特開平9-50822号公報、特開平10-50342号公報では電池内にメトキシ基とハロゲン基を有する芳香族化合物を添加し、過充電時にこれらの添加剤が重合することにより温度上昇を引き起こし安全性を確保する手段が提案されている。

【0011】また、特開平9-106835号公報、特開平10-321258号公報では電解液にビフェニルやチオフェンを添加し、過充電時にこれらの添加剤が重合し電池の電圧を上げる、電池の内圧を上げる、もしくは導電性高分子を構成し、電池内に電子移動できるバスを生成せしめることによって過充電時の熱暴走を防止する方法が提案されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上述のような添加剤を用いた場合、過充電時の安全性が向上する結果が得られたが、電池の本質的な特性であるサイクル特性や保存特性などが著しく低下することがわかった。

【0013】このような劣化後の電池を分解、観察することにより電池の劣化要因の解析を行った結果、これらの添加剤が負極表面上で還元分解されその分解生成物が負極表面を被覆し、放電特性を劣化させていることが明らかとなった。

【0014】本発明はこのような課題を解決するものであり、電池の本質的に必要とされる特性であるサイクル特性、保存特性を良好に維持しつつ、過充電時における安全性が確保された優れた電池を提供するものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる問題を解決するためにリチウム含有複合酸化物を正極活性物質とし、リチウムの吸蔵、放出が可能な材料を負極とし、非

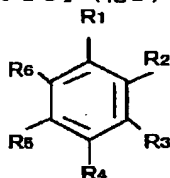
5

水溶媒を含む非水電解液を用い、前記非水電解液中に、半経験的分子軌道計算法でハミルトニアンにPM3法を用いて計算したHOMOエネルギー（最高占有軌道エネルギー）が $-8.5\text{ eV} \sim -11.0\text{ eV}$ であり、且つLUMOエネルギー（最低空軌道エネルギー）が $-0.135\text{ eV} \sim -3.5\text{ eV}$ である有機化合物を電解液添加剤として含有するものである。

【0016】添加剤の量としては非水溶媒と添加剤との合計に対して0.1～20重量%の範囲において添加することが望ましい。

【0017】この様な添加剤として、(化1)で表されるような芳香族化合物がある。

【0018】(化1)



【0019】( $R_1 \sim R_6$ : Hもしくは以下の条件を満たす置換基 (Hの数は5個以下)

アルキル基 (二重結合を含んでもよい)

1, 2位で環を形成してもよい (環中にヘテロ原子を含んでもよい)

アリール基

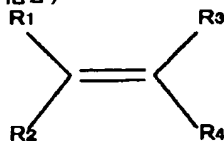
シクロヘキサン (環中にヘテロ原子を含んでもよい)

アミノ基 (アリール基をもってもよい)

例えばこの様な芳香族化合物の具体例としてはヘキサフェニルベンゼン、フェニルシクロヘキサン、1, 3, 5-トリフェニルベンゼン、p-テルフェニル、ドデカヒドロトリフェニレン、1-フェニルピペラジン、ジビニルベンゼン、ジシクロヘキシルベンゼンなどが挙げられる。

【0020】また、このほかに添加剤として(化2)で表される不飽和脂肪酸がある。

【0021】(化2)



【0022】( $R_1 \sim R_4$ : Hもしくは以下の条件を満たす置換基 (Hの数は3個以下)

アルキル基 (二重結合を含んでもよい)

アルキル基 (エステル結合を含んでもよい)

アルキル基 (脂環式化合物を含んでもよい)

アルコキシル基

アリール基 ( $R_1, R_2$ もしくは $R_3, R_4$ で環を形成してもよい)

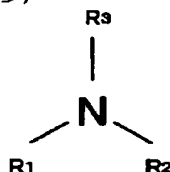
シクロヘキサン (環中にヘテロ原子を含んでもよい)

6

このような不飽和脂肪酸化合物としてはビニルシクロヘキサン、 $\alpha$ -ブチルビニルエーテル、メタクリル酸メチルモノマー、cis-スチルベン、メチレンシクロヘキサン、テトラフェニルエチレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンが挙げられる。

【0023】また、添加剤として(化3)で表されるようなアミン類でもよい。

【0024】(化3)



【0025】( $R_1 \sim R_3$ : 以下の条件を満たす置換基  
アルキル基

アリールアルキル基

アリール基

ナフチル基)

このようなアミン類化合物としては例えばトリベンジルアミン、N-フェニル-ジベンジルアミンが挙げられる。

【0026】また、添加剤として二重結合を持つ直鎖型有機化合物でもよい。

【0027】この様な添加剤としてスクアレンもしくは(E)- $\beta$ -ファルネセンが挙げられる。

【0028】また、この他にも添加剤としてトリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン、(1R)-(+)- $\alpha$ ピネン、ジシクロペンタジエン、ジ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、9, 10-ジヒドロアントラセン、トリブチルアミン、[2, 2]パラシクロファンなどが具体的な例として挙げられる。

【0029】本発明は正極と負極が電解液を含浸保持する絶縁性の微多孔性ポリオレフィン膜もしくは電解液とポリマーからなり、少なくとも一部がゲル化した電解質を介して対向している非水電解液電池においてより有効に機能する。

【0030】また、電池温度の上昇を感知して充電の回路を切断する機能を持たせた非水電解液二次電池の充電制御システムと併用することでより信頼性を高めることができる。

【0031】電池温度の上昇を感知して充電の回路を切断する方法としては正特性サーミスタ(PTC)もしくは温度ヒューズなどが好ましく、これら正特性サーミスタ(PTC)もしくは温度ヒューズの作動温度は60～120℃の範囲であるときに最も高い信頼性が得られる。

【0032】この様な非水電解液二次電池と非水電解液二次電池を充電する制御システムを搭載することにより、より長期的寿命に優れた高い信頼性と安全性を有する

10

30

40

50

機器が実現可能である。

#### 【0033】

【発明の実施の形態】本発明において、非水電解液中に含有する有機化合物は電池が過充電領域になった際に、正極活物質上で電解重合を開始する。この反応によって正極からリチウムイオンが引き抜かれる反応効率が著しく低下し、正極活物質の熱的な安定性の低下を防止することが出来る。

【0034】また、重合により生成した重合体は正極表面に生成するため正極活物質の電荷移動反応を阻害し、電池の内部抵抗を極端に増大させることができ、電源からの電流を停止させることができる。

【0035】また、例えば微多孔性のポリオレフィンフィルムをセパレータとして用いた電池においては、熱溶解に基因するセパレータのシャットダウン機構の発現によって過充電電流を停止させることが可能となる。

【0036】この場合、添加剤を加えていることによって正極からリチウムイオンが引き抜かれる反応効率が著しく低下し、正極活物質の熱的な安定性が保持された状態で電池温度が上昇するので、電池は異常発熱することなく、電流が停止した時点で電池温度は徐々に低下し、安全性を確保することが出来る。

【0037】また、電池外部に温度感知型の電流遮断スイッチ（例えば正特性サーミスタ（PTC）や温度ヒューズ）を設ける事によってよりの確に電流を遮断し、安全性を確保することが出来る。

【0038】本発明における添加剤はレドックスシャトルを目的としていないので酸化反応は不可逆であることが望ましく、酸化還元反応の可逆性を目的とした特開平7-362614号公報、特開平9-508222号公報とは目的が異なるものである。

【0039】本発明の本質的な機能として添加される有機化合物は電池が通常作動する電位領域（正極に $\text{LiCoO}_2$ 、負極に炭素質材料を用いた場合では3.0～4.3Vにおいて化学的に安定でなければならず、且つ過充電領域においては速やかに酸化重合する必要がある。

【0040】この様な電気化学的酸化反応は最も取り去りやすい占有電子の軌道エネルギーレベル（HOMOエネルギー（最高占有軌道エネルギー））を半経験的分子軌道計算法でハミルトニアンにPM3法を用いて計算することが可能である。（最近ではMOPACを用いてコンピュータで容易に計算することが出来る：例えば特開平6-333576号公報）

電気化学的耐酸化性とHOMOエネルギーの関係を調査した結果、HOMOエネルギーが-8.5eV～-11.0eVであるときに通常電池が使用される電位領域では安定で、且つ過充電になった場合に効率的に酸化電解重合することがわかった。従って、本発明における添加剤としての有機化合物はHOMOエネルギーが-8.

5eV～-11.0eVであることが望ましい。

【0041】また、特にこの様な電気化学的に酸化重合が起こりやすい有機化合物として芳香族化合物や、ビニル基を有する化合物である場合に変換効率がよく有効に酸化電解重合が進行することがわかった。

【0042】また、本発明において添加される有機化合物は通常使用される負極の電位領域（Li金属電極基準に対し0V～1.5V）において安定であることが必要である。

10 【0043】添加される有機化合物の耐還元性は分子軌道のLUMOエネルギー（最低空軌道エネルギー）と相関関係があることが知られている。（例えば特開平5-290882号公報）。

【0044】つまり、LUMOエネルギーが高いほど還元電位が低い、つまり還元されにくいことを意味する。このようなLUMOエネルギーも同様に半経験的分子軌道計算法でハミルトニアンにPM3法を用いて計算することが出来る。

20 【0045】負極として例えば炭素質材料、SnもしくはSi化合物等を用いた場合、少なくともLUMOエネルギー（最低空軌道エネルギー）が-0.135eV～-3.5eVであることが望ましく、特に-0.3～-3.5eVであるとより好ましい。

【0046】すなわちこのような有機化合物を含有することにより、過充電状態になっても安全で且つサイクル特性、保存特性に優れた非水電解液二次電池を実現した。

【0047】更に上記電池に電池温度の上昇を感知して充電の回路を切断する機能として正特性サーミスタ（PTC）もしくは温度ヒューズであることを備えた非水電解液二次電池の充電制御システムとする事により、より信頼性の高い二次電池システムを提供することが出来る。

【0048】本発明で正極活物質に用いる好ましいリチウム含有複合酸化物としては、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ （米国特許第4302518号）、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ （特開昭63-299056号公報）、 $\text{Li}_x\text{Co}_f\text{V}_{1-f}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ （ $\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ）、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{M}_c\text{O}_2$ （ $\text{M}=\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zr}$ ）、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ （ $\text{M}=\text{Na}, \text{Mg}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{Pb}, \text{Sb}$ ）

（ここで $x=0\sim1.2$ 、 $y=0\sim0.9$ 、 $f=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.0\sim2.3$ 、 $a+b+c=1$ 、 $0\leq a\leq 1$ 、 $0\leq b\leq 1$ 、 $0\leq c<1$ ）があげられる。ここで、上記のx値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

50 【0049】本発明で正極活物質に用いるリチウム含有複合酸化物はリチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物又は水



酸化物とコバルト、マンガンあるいはニッケル等の遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物又は水酸化物等を所望の組成に応じて粉碎混合し、焼成する、もしくは溶液反応により合成することができる。特に焼成法が好ましく、焼成温度は、混合された化合物の一部が分解、溶融する温度の250~1500℃である。焼成時間は1~80時間であることが好ましい。焼成ガス雰囲気としては、空気、酸化雰囲気、還元雰囲気いずれでもよく特に限定されない。

【0050】本発明においては、複数の異なった正極活物質を併用してもよい。例えば、充放電時の膨張収縮挙動が反対のものをを用いることができる。放電時(リチウムイオン挿入時)に膨張し、充電時(リチウムイオン放出時)に収縮する正極活物質の好ましい例はスピネル型リチウム含有マンガン酸化物であり、放電時(リチウムイオン挿入時)に収縮し、充電時(リチウムイオン放出時)に膨張する正極活物質の好ましい例はリチウム含有コバルト酸化物である。スピネル型リチウム含有マンガン酸化物の好ましい構造式としては、 $Li_{1-x}Mn_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )であり、リチウム含有コバルト酸化物の好ましい例としては $Li_{1-x}CoO_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ )である。

【0051】本発明における正極剤中の導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラック、ニッケル粉末が特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、1~50重量%が好ましく、特に1~30重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2~15重量%が特に好ましい。

【0052】本発明における正極剤中の好ましい結着剤は、分解温度が300℃以上のポリマーである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロ

エチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体を挙げる事ができる。特に、この中で最も好ましいのはポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)である。

【0053】正極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが用いられる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布体の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500μmのものが用いられる。

【0054】本発明で用いられる負極材料としては、リチウム、リチウム合金、合金、金属間化合物、炭素、有機化合物、無機化合物、金属鉛体、有機高分子化合物等のリチウムイオンを吸蔵・放出できる化合物であればよい。これらは単独でも、組み合わせて用いてもよい。

【0055】リチウム合金としては、 $Li-Al$ (米国特許第4002492号等)、 $Li-Al-Mn$ 、 $Li-Al-Mg$ 、 $Li-Al-Sn$ 、 $Li-Al-In$ 、 $Li-Al-Cd$ 、 $Li-Al-Te$ 、 $Li-Ga$ (特開昭60-257072号公報)、 $Li-Cd$ 、 $Li-In$ 、 $Li-Pb$ 、 $Li-Bi$ 、 $Li-Mg$ 、などが挙げられる。この場合、リチウムの含有量は10%以上であることが好ましい。

【0056】合金、金属間化合物としては遷移金属と珪素の化合物や遷移金属とスズの化合物などが挙げられ、特にニッケルと珪素の化合物が好ましい。

【0057】炭素質材料としては、コークス、熱分解炭素類、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、黒鉛化メソフェーズ小球体、気相成長炭素、ガラス状炭素類、炭素繊維(ポリアクリロニトリル系、ビッチ系、セルロース系、気相成長炭素系)、不定形炭素、有機化合物の焼成された炭素などが挙げられ、これらは単独でも、組み合わせて用いてもよい。なかでもメソフェーズ小球体を黒鉛化したもの、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料が好ましい。尚、炭素質材料には、炭素以外に

も、O、B、P、N、S、SiC、B<sub>4</sub>Cなどの異種化合物を含んでもよい。含有量としては0~10重量%が好ましい。

【0058】無機化合物としては例えば、スズ化合物、珪素化合物、無機酸化物としては、例えば、チタン酸化物類、タングステン酸化物類、モリブデン酸化物類、ニオブ酸化物類、バナジウム酸化物類、鉄酸化物類等が挙げられる。また、無機カルコゲナイドとしては、例えば、硫化鉄、硫化モリブデン、硫化チタン等が挙げられる。有機高分子化合物としては、ポリチオフェン、ポリ

アセチレン等の高分子化合物、窒化物としては、コバルト窒化物類、銅窒化物類、ニッケル窒化物類、鉄窒化物類、マンガン窒化物類等を用いることができる。

【0059】これらの負極材料を複合して用いても良く、例えば、炭素と合金、炭素と無機化合物などの組み合わせが考えられる。

【0060】本発明で用いられる炭素材料の平均粒子サイズは0.1~60μmが好ましい。より好ましくは、0.5~30μmである。比表面積は1~10m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。また、結晶構造上は、炭素六角

平面の間隔(d002)が3.35~3.40Åでc軸方向の結晶子の大きさ(LC)が100Å以上の黒鉛が好ましい。

【0061】本発明においては正極活物質にLiが含まれているため、Liを含有しない負極材料(炭素など)を用いることができる。また、そのようなLiを含有しない負極材に、少量(負極材100重量部に対し、0.01~10重量部程度)のLiを含有させておくと、一部のLiが電解質などと反応したりして不活性となっても、上記負極材に含有させたLiで補充すること

ができるので好ましい。上記のように負極材にLiを含有させるには、例えば、負極材を圧着した集電体上に加熱・溶融したリチウム金属を塗布して負極材にLiを浸透させたり、あるいは予め電極群中に圧着などによりリチウム金属を貼付し、電解液中で電気化学的に負極材料中にLiをドーピングさせたりすればよい。

【0062】負極合剤中の導電剤は、正極合剤中の導電剤同様、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。また、負極材料に炭素質材料を用いる場合は炭素質材料自体が電子伝導性を有するので導電剤を含有してしなくてもよい。

【0063】負極合剤中の結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよいが、本発明において好ましい結着剤は、分解温度が300℃以上のポリマーである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、

フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体を挙げる事ができる。より好ましくは、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデンである。なかでも最も好ましいのは、スチレンブタジエンゴムである。

【0064】負極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al-Cd合金などが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500μmのものが用いられる。

【0065】電極合剤には、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン導電剤、圧力増強剤及びその他の各種添加剤を用いることができる。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でもよい。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0~30重量%が好ましい。

【0066】本発明における正極・負極は、正極活物質あるいは負極材料を含む合剤層の他に、集電体と合剤層の密着や導電性、サイクル特性、充放電効率の改良等の目的で導入する下塗り層や、合剤層の機械的保護や化学的保護の目的で導入する保護層などを有してもよい。この下塗り層や保護層は、結着剤や導電剤粒子、導電性を持たない粒子などを含む事ができる。

【0067】本発明における非水電解液は、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジプロピルカーボネート(D

PC)などの非環状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪酸カルボン酸エステル類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の $\gamma$ -ラクトン類、1, 2-ジメトキシエタン(DME)、1, 2-ジエトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)等の非環状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキサソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。なかでも環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合系または環状カーボネートと非環状カーボネート及び脂肪酸カルボン酸エステルとの混合系を主成分とすることが好ましい。

【0068】これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{C}_{11}$  (特開昭57-74974号公報)、低級脂肪酸カルボン酸リチウム (特開昭60-41773号公報)、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$  (特開昭60-247265号公報)、クロロボランリチウム (特開昭61-165957号公報)、四フェニルホウ酸リチウム (特開昭61-214376号公報)等を挙げることができ、これらを使用する電解液等に単独又は二種以上を組み合わせて使用することができるが、特に $\text{LiPF}_6$ を含ませることがより好ましい。

【0069】本発明における特に好ましい非水電解液は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを少なくとも含み、リチウム塩として $\text{LiPF}_6$ を含む電解液である。これら電解液を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。リチウム塩の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/l}$ が好ましい。特に、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ とすることがより好ましい。

【0070】また、上記電解液には必要に応じて、良好な充放電特性を得る目的で、2-メチルフラン、チオフェン (特開昭61-161673号公報)、ピロール (特開平3-59963号公報)、アニリン (特開昭6

0-79677号公報)、クラウンエーテル、ピリジン、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グリム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、含窒素芳香族複素環化合物 (特開平9-204932号公報)などの有機添加物を溶解させてもよい。この電解液は、通常、多孔性ポリマー、ガラスフィルタ、不織布などのようなセパレータに含浸あるいは充填させて使用される。

10 【0071】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

20 【0072】また、有機固体電解質に上記非水電解液を含有させたゲル電解質を用いることもできる。上記有機固体電解質とは、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどやこれらの誘導体、混合物、複合体などの高分子マトリックス材料が有効である。特に、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体やポリフッ化ビニリデンとポリエチレンオキシドの混合物が好ましい。

30 【0073】セパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、 $80^\circ\text{C}$ 以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独又は組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレータの孔径は、電極シートより脱離した活物質、結着剤、導電剤が透過しない範囲であることが望ましく、例えば、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であるものが望ましい。セパレータの厚みは、一般的には、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ が用いられる。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には $30 \sim 80\%$ であることが望ましい。

40 【0074】電池の形状はコイン型、ボタン型、シート型、円筒型、扁平型、角型などいずれにも適用できる。電池の形状がコイン型やボタン型のときは、正極活物質や負極材料の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート型、円筒型、角型のとき、正極活物質や負極材料の合剤は、集電体の上に塗布(コート)、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテ

ン法、グラビア法、バー法、キャストリング法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることができる。そのなかでもブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1~100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも両面同時でもよい。また、塗布層を集電体の両側に設けるのが好ましく、一方の面の塗布層が合剤層を含む複数層から構成されていても良い。合剤層は、正極活物質や負極材料のようにリチウムイオンの挿入放出に係わる物質の他に、結着剤や導電材料などを含む。合剤層の他に、活物質を含まない保護層、集電体上に設けられる下塗り層、合剤層間に設けられる中間層等を有していてもよい。これらの活物質を有さない層は、導電性粒子や絶縁性粒子、結着剤を含むのが好ましい。

【0075】また、塗布は連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1~2000 $\mu$ mが特に好ましい。

【0076】ペレットやシートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせで用いることが好ましい。温度は80~350℃の範囲が好ましく、特に100~250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。シートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2~3t/cm<sup>2</sup>が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1~50m/分が好ましい。プレス温度は、室温~200℃が好ましい。負極シートに対する正極シートの幅の比率は、0.9~1.1が好ましい。特に、0.95~1.0が好ましい。正極活物質と負極材料の含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なるため、限定できないが、容量、サイクル性、安全性の観点で最適な値に設定できる。

【0077】尚、本発明における電極の巻回体は、必ずしも真円筒形である必要はなく、その断面が楕円である長円筒形や長方形等の角柱状の形状であっても構わない。

【0078】本発明の好ましい組み合わせは、上記の化学材料や電池構成部品の好ましいものを組み合わせることが好ましいが、特に正極活物質として、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  (ここで $0 \leq x \leq 1$ ) を含み、導電剤としてアセチレンブラックも共に含

む。正極集電体はステンレス鋼かアルミニウムから作られている、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。負極材料としてはリチウム金属単独ではなく、合金、炭素質材料等少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。負極集電体はステンレス鋼か銅から作られている、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。正極活物質あるいは負極材料とともに用いる合剤には、電子伝導剤としてアセチレンブラック、黒鉛などの炭素材料を混合してもよい。結着剤はポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどの含フッ素熱可塑性化合物、アクリル酸を含むポリマー、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンターポリマーなどのエラストマーを単独あるいは混合して用いることができる。また、電解液として、エチレンカーボネート、さらに、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの環状、非環状カーボネートあるいはそれらに酢酸メチル、プロピオン酸メチルなどの脂肪族カルボン酸エステル化合物を加えた組み合わせ、リチウム塩として、 $\text{LiPF}_6$ を含むことが好ましい。さらに、セパレータとして、ポリプロピレンあるいはポリエチレンの単独またはそれらの組み合わせが好ましい。電池の形態は、シリンダー、扁平、角型のいずれでもよい。電池には、誤動作にも安全を確保できる手段(例、内圧開放型安全弁、高温で抵抗を上げるセパレータ)を備えることが好ましい。

【0079】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0080】(実施例1) 図1に本実施例で用いた円筒形電池の縦断面図を示す。図において、1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁バックングを示す。4は極板群であり、正極および負極がセパレータを介して複数回渦巻状に巻回されてケース1内に収納されている。そして上記正極からは正極リード5が引き出されて封口板2に接続され、負極からは負極リード6が引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。7は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。以下正、負極板等について詳しく説明する。

【0081】正極は $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ とを混合し、900℃で10時間焼成して合成した $\text{LiCoO}_2$ の粉末の重量に対して、アセチレンブラック3%、フッ素樹脂系結着剤7%を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させて正極合剤ペーストとした。厚さ30 $\mu$ mのアルミ箔に正極合剤ペーストを塗工し、乾燥後圧延して厚さ0.18mm、幅37mm、長さ390mmの正極板とした。

【0082】負極はメソフェーズ小球体を2800℃の高温で黒鉛化したもの(以下メソフェーズ黒鉛と称す)を用いた。このメソフェーズ黒鉛の重量に対して、スチ

レン/ブタジエンゴム5%を混合した後、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこの負極合剤ペーストを厚さ0.02mmのCu箔の両面に塗工し、乾燥後圧延して、厚さ0.20mm、幅39mm、長さ420mmの負極板とした。

【0083】そして、正極板にはアルミニウム製、負極板にはニッケル製のリードをそれぞれ取り付け、厚さ0.025mm、幅45mm、長さ950mmのポリプロピレン製セパレータを介して渦巻状に巻回し、直径17.0mm、高さ50.0mmの電池ケースに納入した。電解液にはECとDECとMPとを30:50:20の体積比で混合した溶媒に1mol/lのLiPF<sub>6</sub>を溶解したものを、電解液の添加剤として、(化1)に該当する有機化合物としてヘキサフェニルベンゼン、p-テルフェニル、1-フェニルピペラジン、1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン、フェニルシクロヘキサン、1,3,5-トリフェニルベンゼン、ドデカヒドロトリフェニレン、ジビニルベンゼンを有機溶媒と添加剤の総量に対して2重量%添加し、これを注液した後封口し、本発明の電池1~9とした。

【0084】(実施例2)電解液の添加剤として、(化2)に該当する有機化合物としてm-ブチルビニルエーテル、メタクリル酸メチルモノマー、ビニルシクロヘキサン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンを用いた以外は(実施例1)と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを本発明の電池10~14とした。

【0085】(実施例3)電解液の添加剤として、(化3)に該当する有機化合物としてトリベンジルアミン、N-フェニルジベンジルアミンを用いた以外は(実施例1)と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを本発明の電池15,16とした。

【0086】(実施例4)電解液の添加剤として二重結合を持つ炭素数15~60の直鎖型有機化合物に該当する有機化合物としてスクアレンもしくは(E)-β-フ\*

\*アルネセンを用いた以外は(実施例1)と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを本発明の電池15,16とした。

【0087】(実施例5)電解液の添加剤としてトリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン、(1R)-(+)-αピネン、ジシクロペンタジエン、ジ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、9,10-ジヒドロアントラセン、トリプチセン、[2,2]パラシクロファンを用いた以外は(実施例1)と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを本発明の電池19~25とした。

【0088】(比較例1)比較例として、電解液の添加剤を加えない電池を(実施例1)と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを比較の電池(電池26)とした。

【0089】(比較例2)比較例として、電解液の添加剤としてビフェニル、チオフェン、3-クロロチオフェンを用いた以外は(実施例1)と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを比較の電池(電池27~29)とした。

【0090】次に、本発明の電池1~25と比較の電池26~29を各5セルずつ用意して、環境温度20℃で、充電電圧4.2V、充電時間2時間の制限電流500mAの定電圧充電を行った充電状態の電池の1Aでの放電特性を調べた後、充電状態で80℃で5日間保存し、保存後の電池についても同様の条件で充電、放電を行い保存後の容量回復率(保存後の容量/保存前の容量×100(%))を求めた結果を表1~6に示す。

【0091】また、これらを各20セルずつ用意し、充電状態からさらに1Aで過充電を行い、電池が異常発熱するかどうかを確認した。表1~6に20セル中異常発熱が発生したセル数を示した。

【0092】表1(実施例1)

No.	添加剤	HOMO	LUMO	保存後回復率	過充電試験
1	ヘキサフェニルベンゼン	-8.442	0.0813	91.2	0/20
2	p-テルフェニル	-9.3829	0.0474	93.7	0/20
3	1-フェニルピペラジン	-8.8402	0.3045	94.8	0/20
4	1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン	-9.1083	0.3747	92.8	0/20
5	フェニルシクロヘキサン	-8.4288	0.1961	92.3	0/20
6	1,3,5-トリフェニルベンゼン	-9.5698	0.1704	93.7	0/20
7	ドデカヒドロトリフェニレン	-8.8282	0.5063	91.4	0/20
8	ジビニルベンゼン	-9.0738	-0.1222	91.7	0/20
9	1,4-シクロヘキシルベンゼン	-9.2999	0.3508	91.7	0/20

【0093】表2(実施例2)

19

20

No.	添加剤	HOMO	LUMO	保存後回復率	過充電試験
10	ヘプチルビニルエーテル	-9.3128	1.4402	93.5	0/20
11	メタクリル酸メチルモノマー	-10.56	0.4128	91.5	0/20
12	ビニルシクロヘキサゲン	-10.124	1.1991	91.7	0/20
13	2-ジメチル-1,3-ブタジエン	-9.5072	0.8255	91.5	0/20
14	メチレンシクロヘキサゲン	-9.8256	1.1529	94.6	0/20

【0094】表3（実施例3）

No.	添加剤	HOMO	LUMO	保存後回復率	過充電試験
15	トリベンジルアミン	-9.0909	0.1285	94.8	0/20
16	ヘフェニルジベンジルアミン	-9.2571	0.2468	92.6	0/20

【0095】表4（実施例4）

No.	添加剤	HOMO	LUMO	保存後回復率	過充電試験
17	スクアレン	-9.2002	0.9853	93.4	0/20
18	β-β-フェルネセン	-9.3018	0.3382	91.5	0/20

【0096】表5（実施例5）

No.	添加剤	HOMO	LUMO	保存後回復率	過充電試験
19	トリス(4-メキシフェニル)ホスフィン	-8.7072	0.1294	94.1	0/20
20	[(1R-(1'-α)-ピネン]	-9.8117	1.1448	94.3	0/20
21	ジシクロペンタジエン	-9.5743	0.8682	93.2	0/20
22	ジ(エチレンジリコール)ジビニルエーテル	-9.5991	1.1876	92.5	0/20
23	3,10-ジヒドロアントラセン	-9.171	0.3121	91.7	0/20
24	トリブチセン	-9.2378	0.1824	93.9	0/20
25	[(2,2)]パラシクロファン	-8.9716	0.2534	91.1	0/20

【0097】表6（比較例1, 2）

No.	添加剤	HOMO	LUMO	保存後回復率	過充電試験
26	なし			93.9	8/20
27	ビフェニル	-9.1449	-0.1419	78.4	0/20
28	チオフェン	-9.5429	-0.1917	72.3	0/20
29	ロクロチオフェン	-9.2515	-0.4247	69.6	0/20

【0098】表6に示したように、添加剤を加えない電池26については、過充電を行った場合、20セル中8セルにおいて異常発熱の現象が認められた。従来では、充電電圧の保護回路と、電流遮断機構による複数の安全性機構を設けることによって電池の安全性を確保してきたが、例えば本比較例1の様に安全性保護を行わない場合はこのような異常発熱が起こりうる。

【0099】図2に比較例1（電池26）の過充電時の電圧と電池側面温度を測定した結果を示す。

【0100】過充電を行うことにより、まず正極中のリチウムが引き抜かれ、その後、正極の電子抵抗の増大、電解液の酸化分解による液抵抗の増大、液の枯渇等に基づき電池温度が上昇し、セパレータの溶融温度では既に熱安定性が低下しているために異常発熱が生じていることがわかる。

\* 【0101】これに対し、表1～表5に示したように、本発明の添加剤を加えた電池1～25では、過充電試験を行っても異常発熱は認められなかった。本実施例の代表例として、実施例1のヘキサフェニルベンゼンを添加した電池の過充電挙動を図3に示した。

【0102】本実施例においては、過充電が開始されるとすぐに電池電圧が著しく上昇し、電池の分極特性が悪くなっていることがわかる。これに伴い、電池温度も早くから上昇し、セパレータの溶融温度において電流が流れなくなり電池温度は異常発熱することなく安全に温度が低下する。

【0103】これは、過充電において正極中のリチウムが引き抜かれるよりも優先的に添加剤が酸化重合により正極表面に抵抗の高い酸化重合膜を生成し、分極が大きくなることによって電解液の分解が支配的に進行し、正

極の熱安定性が低下する以前に電解液の枯渇、もしくはセパレータのシャットダウンによって電池に電流が流れなくなる為である。

【0104】当然、電池温度の上昇を感知して充電の回路を切断する機能として、正特性サーミスタ（PTC）もしくは温度ヒューズを設けることで更に電池充電システムとして信頼性を向上させることが出来る。正特性サーミスタ（PTC）もしくは温度ヒューズの作動温度は正極活物質が熱的に安定な温度で作動し、且つ電池機器の一般的な環境温度では作動しないことが必須であるため60～120℃の範囲であるのが望ましい。

【0105】本実施例で用いた添加剤は負極における耐還元性に優れるため、比較例2で用いた従来提唱されている添加剤に比べ、高温での保存特性が優れていた。

【0106】以上のように、本発明の添加剤を用いることにより、過充電時においても安全で、且つ高温保存特性の良好な極めて信頼性の高い電池が実現できることがわかった。

【0107】また、添加剤の濃度に対する検討を行った結果、0.1重量%以上で安全性の向上が認められた。添加量が20重量%以上では、電池の放電特性が悪くなり始めた。これは、電解液自身の電気伝導率が減少したためと考えられる。

【0108】このことから、電解液への添加剤の添加量は0.1～20重量%の範囲であることが望ましい。

【0109】なお、本発明は本実施例に限定されるものではない。

【0110】

【発明の効果】以上のように本発明では、電解液添加剤を電解液中溶媒と添加剤の合計に対し、0.1～20重量%の範囲において添加することを特徴とする、非水電

解液二次電池である。本発明の添加剤を加えることにより、過充電時にも安全で、且つ保存特性に優れた高い信頼性を持つ電池が実現できる。この電池はセパレータとして、微多孔性ポリオレフィン膜を用いると更に信頼性が向上する。

【0111】また、電池温度の上昇を感知して充電の回路を切断する機能を持たせることにより更に信頼性の高い非水電解液二次電池と非水電解液二次電池の充電制御システムを提供することが出来る。

【0112】このような非水電解液二次電池と非水電解液二次電池の充電制御システムを用いることによって安全性が高く、長期的に寿命特性の優れた携帯電話、携帯情報端末機器、カムコーダ、パーソナルコンピュータ、PDA、携帯音響機器、電気自動車、ロードレベリング用電源などの機器を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例および比較例における円筒形電池の縦断面図

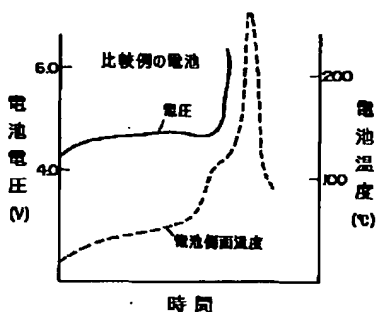
【図2】比較例電池の過充電時の電圧・温度挙動を示す図

【図3】本実施例電池の過充電時の電圧・温度挙動を示す図

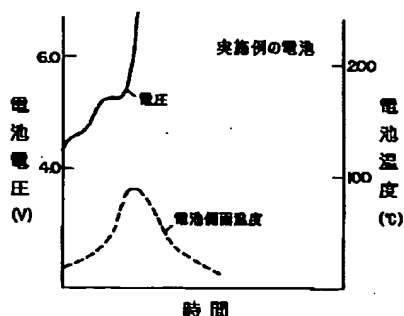
【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極リード
- 6 負極リード
- 7 絶縁リング

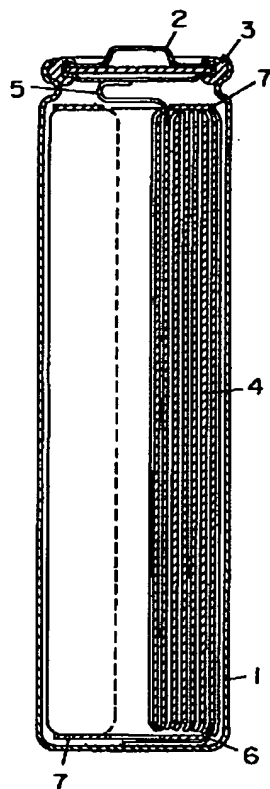
【図2】



【図3】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 上田 敦史

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 布目 潤

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 越名 秀

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H022 AA09 BB06 KK01

5H029 AJ04 AJ05 AJ12 AK03 AK18

AL01 AL02 AL04 AL06 AL07

AL11 AL12 AL16 AL18 AM00

AM02 AM03 AM04 AM05 AM07

AM16 BJ27 EJ11 HJ01 HJ02

HJ16